

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-325972

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C08K 5/541
C08L 23/22
C08L 83/05
C09K 3/10
H01M 8/10

(21)Application number : 2000-144739

(71)Applicant : THREE BOND CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.2000

(72)Inventor : ADACHI MAMORU

(54) CURING COMPOSITION FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curing composition for fuel cell, which cures easily by heating, and as characteristics after a cure, has low gas permeability, has low moisture permeability, and has good rubber elasticity.

SOLUTION: In sandwiching a pair of reaction electrodes which sandwich a solid polymer electrolyte film with a pair of bipolar boards prepared in a fuel-gas pass, the curing composition for fuel cells is used for applying and sealing on the junction surface side of the above bipolar board and the outskirts of a reaction electrode. The curing composition for fuel cells consisting of following components, (A), (B), (C), and (D) as base components, is used. (A) Isobutylene system polymer which contains in a molecule at least one alkenyl group in which hydrosilylized reaction is possible, (B) Organo-hydrogen- polysiloxane, (C) Hydrosilylized catalyst, (D) Silane coupling agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-325972

(P2001-325972A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001.11.22)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーム* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 8/02 | | H 0 1 M 8/02 | S 4 H 0 1 7 |
| C 0 8 K 5/541 | | C 0 8 L 23/22 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 23/22 | | 83/05 | 5 H 0 2 6 |
| 83/05 | | C 0 9 K 3/10 | J |
| C 0 9 K 3/10 | | | G |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-144739(P2000-144739)

(22) 出願日 平成12年5月17日 (2000.5.17)

(71) 出願人 000132404

株式会社スリーポンド

東京都八王子市狭間町1456番地

(72) 発明者 足立 守

東京都八王子市狭間町1456番地 株式会社

スリーポンド内

Fターム(参考) 4H017 AA03 AA31 AB15 AC05 AD06
AE05

4J002 AC11W BB18W CP04X DA116

DD006 DD076 EF016 EF066

EX037 EX067 EX077 EZ006

FB296 FD010 FD14X FD156

FD207 GJ02 GQ00

5H026 AA06 BB01 CX08 EE18

(54) 【発明の名称】 燃料電池用硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 加熱することで容易に硬化し、硬化後の特性として、ガス透過性が低く、低透湿性で、且つ良好なゴム弾性を有する燃料電池用硬化性組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 固体高分子電解質膜を挟む一対の反応電極を、燃料ガス流路を設けた一対のバイポーラ板で挟持する際に、前記バイポーラ板の接合面や、反応電極の周辺に適用されて密封するための硬化性組成物であって、当硬化性組成物が下記の成分、(A)、(B)、(C)、(D)を主成分とすることを特徴とする燃料電池用硬化性組成物を用いるようにした。

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体、

(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

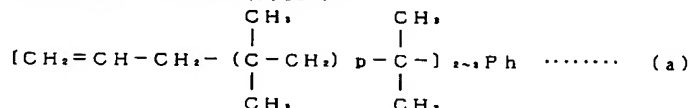
(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤

【特許請求の範囲】

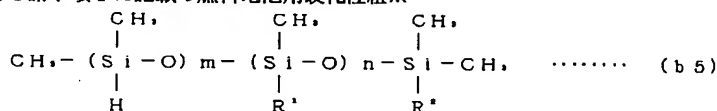
【請求項1】 固体高分子電解質膜を挟む一対の反応電極を、燃料ガス流路を設けた一対のバイポーラ板で挟持する際に、前記バイポーラ板の接合面や、反応電極の周辺に適用されて密封するためのシール剤であって、当シール剤が下記の成分、(A)、(B)、(C)、(D)を主成分とすることを特徴とする燃料電池用硬化性組成物。

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可*



(pは10～300の整数、Phはフェニル基を示す。)

【請求項3】 前記(B)が、下記一般式(b5)で示される分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する硬化剤である請求項1に記載の燃料電池用硬化性組*



(mは2～30の整数 nは0～30の整数 R¹, R²はアルキル基(C1～C20程度を示す。))

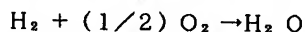
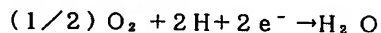
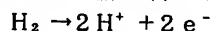
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一対のバイポーラ板と、固体電解質膜を挟む一対の反応電極とから形成される固体高分子電解質型燃料電池に使用される硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池とは、燃料が持っているエネルギー



式(1)

式(2)

式(3)

【0003】燃料電池の一般的な形態は、固体電解質膜を挟んで一対の電極を配し、アノード電極に水素を含む燃料ガスを、カソード電極には酸素を含む酸化ガスを別々に隔離して供給する。しかし、隔離が不十分で一方のガスが他方のガスと混合すると、発電効率の低下を起してしまう。一般に、燃料電池は一対の電極を基本単位とする単セルを積層したスタック構造をとっている。単セルでは、一対の電極が固体電解質膜を挟持したサンドイッチ構造を形成し、さらにガス不透過なバイポーラ板がこのサンドイッチ構造体を挟持するようになっている。このバイポーラ板は隣接する単セル間でのガスの混合を防止する働きをし、また、固体電解質膜は単セル内に供給される燃料ガスと酸化ガスを隔離する役割を果たす。

【0004】従来の燃料電池の気密方法としては、バイ

* 能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体

(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤

【請求項2】 前記(A)が、下記一般式(a)で示されるイソブチレン系重合体である請求項1に記載の燃料電池用硬化性組成物。

【化1】

※成物。

【化2】

30

★ギーを直接的に電気エネルギーに変換する装置のことをいい、例えば、水素を含む燃料ガスをアノードに供給し、酸素を含む酸化ガスをカソードに供給して、両極で起こる電気化学反応によって起電力を得ることができる。この電気化学反応はアノードにおける式(1)の反応、カソードにおける式(2)の反応、電池全体で起こる式(3)の反応によって示すことができる。

ポーラ板の端部に溝を設けてこの溝にOリングを設置して固体電解質膜の両側に供給される各ガスの混合を防止する技術が、特開平6-119930号公報、特開平6-68884号公報等で報告されている。前述のOリングに代えて、接着剤でこれらを気密する技術が特開平7-249417号公報に開示され、イオン交換樹脂膜を熱圧着させる技術が特開平6-119928号公報に開示されている。しかし、これらで使用された接着剤はガス透過性及び透湿性が高く、またフッ素系樹脂の当該膜は一般に接着力が非常に低く、これらの技術では確実な気密を得られなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、エポキシ樹脂系接着剤を用いて接着をする場合において、イオン交換樹脂膜の接合面をあらかじめイオン交換処理してその接

50

着性を改善する技術が特開平9-199145号公報に開示されている。しかし、この前処理によって接着力は向上するが電気伝導性は低下してしまい、燃料電池の起電力は低下する。また、この方法で当該膜とバイポーラ板を接合した場合、移動体を使用されるような燃料電池では振動等が加わるため、架橋密度の高いエポキシ樹脂では振動吸収等ができず破損するおそれがあり、確実な気密を得ることができなかった。

【0006】さらに、特開平11-345620号公報には、高分子電解質型燃料電池のガスケット用シール剤としてポリイソブチレンを主鎖骨格とする高分子材料が提案されているが、ここで用いられるイソブチレン系オリゴマーは、末端にアリル基、(メタ)アクリロイル基を用いたものについては、電子線によるラジカル重合に形成されるため、製造設備が大がかりになるという課題がある。また、末端にイソシアネート基を用いたオリゴマーについては、湿気硬化性のため硬化速度が遅く生産性に問題が残る。また、末端にエポキシ基を用いたものについては、アミン系硬化剤を併用するため硬化物が硬くなりやすいという課題と不純物イオンの溶出によるイオン交換樹脂膜への汚染という課題がある。そこで、本発明では、前述した様々な課題を解決するため、即ち、加熱することで容易に硬化し、硬化後の特性として、ガス透過性が低く、低透湿性で、且つ良好なゴム弾性を有する燃料電池用硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため、本発明では、固体高分子電解質膜を挟む一対の反応電極を、燃料ガス流路を設けた一対バイポーラ板で挟持する際に、前記バイポーラ板の接合面や、反応電極の周辺に適用されて密封するための硬化性組成物であって、当硬化性組成物が下記の成分、(A)、(B)、(C)、(D)を主成分とすることを特徴とする燃料電池用硬化性組成物を用いるようにした。

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体、

(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤

【0008】本発明に用いることができる(A)成分としては、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体が上げられる。ここで、飽和炭化水素系重合体とは、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、該アルケニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が飽和炭化水素から構成されることを意味する。

【0009】また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素

-炭素2重結合を含む基であれば制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロピニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロピニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明において、(A)成分は、1分子中にアルケニル基を1~10個有していることが望ましい。さらに、本発明における(A)成分は、上記ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が重合体末端に導入されていることが望ましい。この様にアルケニル基が重合体末端にあるときは、最終的に形成される硬化物の有効網目鎖量が多くなり、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。(A)成分である飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどの様な炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後水素添加する、などの方法により得ることが出来るが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制御しやすい、末端官能基の数を多くすることが出来るなどの点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソブレン系重合体であるのが望ましい。

【0010】前記イソブチレン系重合体は、構成単位の全てがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合を有する単量体単位をイソブチレン系重合体の好ましくは50% (重量%、以下同様) 以下、さらに好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有してもよい。このような単量体単位成分として、例えば炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例として、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -ビネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピル

メチルジメトキシシラン等が挙げられる。

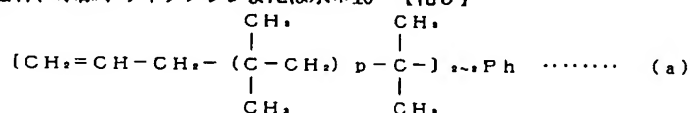
【0011】前記水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に、他の単量体単位を含有させても良い。また、本発明中(A)成分として用いる飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソブレンのような単量体単位を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させても良い。前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体、水添ポリイソブレンまたは水*10

*添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は100000以下、さらには500~100000程度であるのが好ましく、とくに1000~40000程度の液状物、流動性を有するものであるのが取り扱いやすさなどの点から好ましい。

【0012】また、前記(A)のイソブチレン系重合体としては、下記一般式(a)で示される化合物が特に好ましく使用できる。

【0013】

【化3】



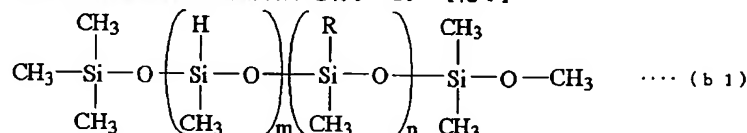
(pは10~300の整数、Phはフェニル基を示す。)

【0014】本発明の(B)成分である硬化剤としては、オルガノヒドロジェンポリシロキサンが挙げられる。ここで言うオルガノヒドロジェンポリシロキサンとは、Si原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有す※20

※るポリシロキサンを指し、その構造について具体的に示すと、次式(b1)~(b5)ようになる。

【0015】

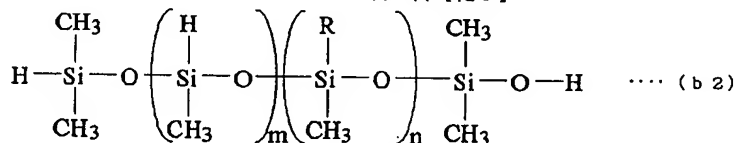
【化4】



(mは2以上の正数、nは0以上の正数で、mとnの和は4以上50以下、Rは炭素数2~20のメチル基、フェニル基等の炭化水素基)

【0016】

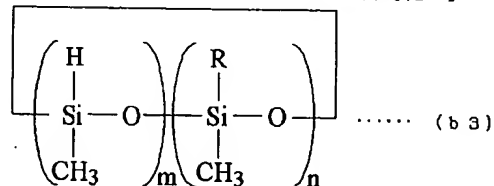
★★【化5】



(mは2以上の正数、nは0以上の正数で、mとnの和は4以上50以下、Rは炭素数2~20のメチル基、フェニル基等の炭化水素基)

【0017】

☆☆【化6】



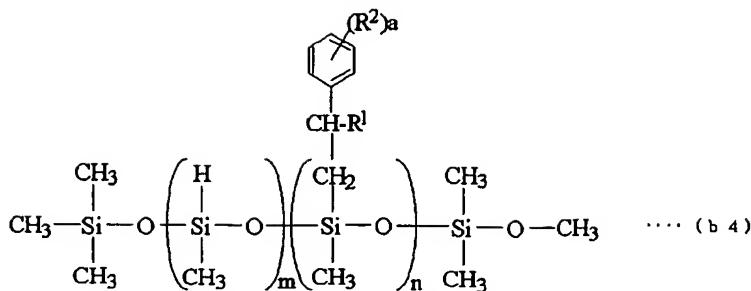
(mは2以上20以下の整数、nは0以上18以下の正数で、mとnの和は2以上20以下、Rは炭素数2~20のメチル基、フェニル基等の炭化水素基)

【0018】などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。上記の各種のヒドロシリル基含有のうち、本発明の(B)成分であるヒドロシリル基含有硬化剤の(A)成分などの各種有機重合体に対する相溶性を損なう可能性

が少ない点を考慮すれば、特に下式(b4)、(b5)のものが好ましい。

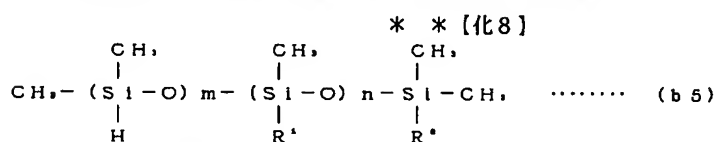
【0019】

【化7】



(mは2以上20以下の整数、nは0以上18以下の正数で、mとnの和は2以上20以下、Rは炭素数2～20のメチル基、フェニル基等の炭化水素基)

【0020】



(mは2～30の整数 nは0～30の整数 R¹, R²はアルキル基(C1～C20程度を示す。))

【0021】またこれら(B)成分に含まれるヒドロシリル基の個数については少なくとも1分子中に2個あればよいが2～40個が好ましい。本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が40より多くなると、(B)成分である硬化剤の安定性が悪くなり、その上硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ポイドやクラックの原因となる。

【0022】本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt₂(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)₂、Pt[(MeViSiO)₄]₂)；白金-ホスフィン錯体(例えばPt(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄)；白金-ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)₃]₄、Pt[P(OBu)₃]₄) (式中Meはメチル基、Buはブチル基、Viビニル基、Phはフェニル基を表し、n, mは整数を表す)。

【0023】また、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、Rh/Al₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂・2H₂O、NiCl₂、TiCl₄等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。触媒量としては特に制限が、A)成分中のアルケニル基1molに対して10⁻¹～10⁻⁸molの範囲で用いるのがよい。好ましくは10⁻²～10⁻⁶molの範囲で用いるのがよい。ま

た、ヒドロシリル化触媒は、一般的に高価であり、また、水素ガスを発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので10⁻¹mol以上用いない方がよい。

【0024】本発明においては、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化性組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速くライン生産を行う上で非常に好都合である。

【0025】本発明の(D)成分であるシランカップリング剤としては、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基と、ケイ素原子結合アルコール基を有するシランカップリング剤が望ましい。前記官能基については、中でも硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基があるのが好ましい。具体的には、エポキシ官能基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが挙げられる。また、メタクリル基あるいはアクリル基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランが挙げられる。

【0026】また、本発明の硬化性組成物には、さらに

目的に応じて各種可塑剤や各種無機フィラーを添加することが出来る。可塑剤としては本組成物の流動性を改善するために添加するものであり、一般的に使用されている可塑剤が使用できるが、本発明に用いる飽和炭化水素系重合体と相溶性の良いものが好ましい。可塑剤の具体例としてはポリブテン、水添ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレンなどの炭化水素系化合物類が望ましい。

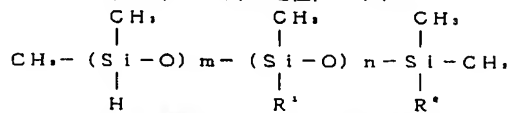
【0027】また、無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、カーボンブラックといった各種の無機フィラーが使用できる。しかし、本発明の硬化性組成物はヒドロシリル化反応による硬化を利用するため、その使用に当たっては、例えば組成物に水分が多く含まれると硬化反応時に副反応等が起こる可能性があるなど、ヒドロシリル化反応に対する阻害の有無を考慮しなければならない。

【0028】またさらに、本発明の硬化性組成物には、必要に応じてその他の充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を不純物イオンの溶出が問題とならないよう適宜添加することが出来る。本発明の組成物はa) ガスの透過率が非常に低い、b) 透湿度が低い、c) ゴム弾性体である、d) 耐酸性、耐アルカリ性を有する、e) 硬化後の不純物イオンの溶出が非常に低い、f) イオン交換樹脂膜との密着性・接着性に優れる、等の特徴を持っており、バイポーラ板と一対の電極と固体電解質のイオン交換樹脂膜の接合面に液状状態で塗布し単セルを組み立てた後に、加熱で三次元架橋させ、前記接合面に当該硬化性組成物の弾性シール層を形成させる。この様にして製造された単セルを、前記架橋工程における固定のための締め付け力により大きい圧縮力を加えて、複数の単セルを積層してスタック構造にする。付加重合により架橋した当該硬化性組成物は圧縮力を生じるため、スタック構造にする際に圧縮しながら積層する事でその気密性を高めることが出来る。

【0029】

【発明の実施の形態】

【実施例1】 本発明の硬化性組成物を使用して、アノード(22)、カソード(23)の一対の電極、バイポーラ板(24)、(25)とイオン交換樹脂膜(21)



(m: 3~10の整数 n: 3~10の整数 R¹, R²: アルキル基(C1~C20程度))

(C) 成分 ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金触媒(8.3×10⁻⁵ mmol/μl, キシレン溶液)

(D) 成分 3-グリンドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー社製商品名: A-187)

【0033】前記(A)成分のアルケニル基量と(B)

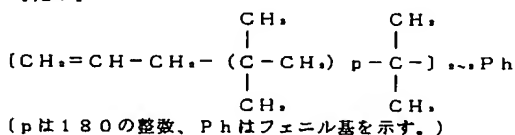
ととの接合について説明する。まず、本発明の実施の形態を実施例に基づき説明すると、燃料電池は単セルを積層したスタック構造になっている。図1はこの単セル(20)の断面図を模式的に示したものである。燃料電池の基本単位である単セル(20)は、イオン交換樹脂膜(21)と、アノード(22)及びカソード(23)と、バイポーラ板(24)と(25)とから成っている。アノード(22)とカソード(23)はイオン交換樹脂膜(21)を挟持し、バイポーラ板(24)と(25)は、これらを更に両側から挟み込む構造となっている。アノード(22)とカソード(23)の表面に、燃料ガス及び酸化ガスの流路が形成されている。アノード(22)とバイポーラ板(24)の間に燃料ガス流路(24a)、カソード(23)とバイポーラ板(24)の間には酸化ガス流路(25a)が形成されている。セパレータ(24)、(25)は、電極間でガス流路を形成し、且つ隣接する単セル間での燃料ガスと酸化ガスを分離する役割を担っている。

【0030】イオン交換樹脂膜(21)は、固体電解質でフッ素系樹脂により形成されたイオン伝導性のイオン交換樹脂膜であり、湿润状態で電気伝導性の挙動を示す。本発明の中での実験では商品名: ナフイオン(デュボン社製)を使用した。アノード(22)及びカソード(23)は、両者とも炭素繊維糸で織成したカーボンクロスに構成されており、イオン交換樹脂膜(21)とは120~130℃で加熱圧着されている。

【0031】次に、実施例1では下記に示す硬化性組成物を使用した。

(A) 成分

【化9】



【0032】(B) 成分

【化10】

成分中のSi-H基量の比が1.0:2.0に成るように秤量し、さらに可塑剤としてプロセスオイル(出光興産社製 商品名: PS-32)を(A)成分100重量部に対し50重量部、さらに酸化防止剤としてMARK AO-50(アデカ・アールガス化学社製)を(A)成分100重量部に対し3重量部、さらにホワイトカーボ

ン（日本シリカ工業社製）を（A）成分100重量部に対し50重量部秤量し攪拌脱泡した。続いて（D）成分として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを（A）成分100重量部に対し4.3重量部秤量し混合した。さらに保存安定性改良剤としてジメチルマレート白金に対し30mol当量及び（C）成分の触媒としてビス（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金触媒（ 8.3×10^{-8} mmol/ μ l、キシレン溶液）を白金が（A）成分のアルケニル基量のモル数に対して 5×10^{-4} 当量になるよう*10

| 項目 | 当該硬化性組成物 |
|---|----------|
| H ₂ ガス透過係数 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ | 7600 |
| O ₂ ガス透過係数 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ | 3500 |

試験方法はASTM-D-1434（@25℃）に準拠。

【0036】また、③架橋後の硬化性組成物は、下表2のような低透湿性であった。

| 透湿度 | 当該硬化性組成物 |
|---|----------|
| @40℃×95%RH $\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ | 3.5 |
| @0℃×95%RH $\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ | 8.1 |

試験方法はJIS-Z-0208

【0038】さらに、④架橋後の硬化性組成物は、メタノール、強酸、強アルカリ、エチレングリコール等に対し優れた耐性を有していた。

⑤架橋後の硬化性組成物は、150℃までの耐熱性を有していた。

⑥架橋後の硬化性組成物は、フッ素樹脂系のイオン交換樹脂膜に対し優れた密着性を有していた。

【0039】次に、前記硬化性組成物を使用して、アノード（22）、カソード（23）の一对の電極、バイポーラ板（24）、（25）とイオン交換樹脂膜（21）との接合について説明する。アノード（22）を取り付けたバイポーラ板（24）、及びカソード（23）を取り付けたバイポーラ（25）の各接合面に、前記硬化性組成物（26）を塗布し、前記バイポーラ板（24）、（25）を所定位置で結合させて単セル（20）を組み立てると、イオン交換樹脂膜（21）を覆って未架橋の液状シール層が形成され、この状態で100℃×30分で液状硬化性組成物を硬化させた。この高分子電解質型燃料電池を75℃に保持し、一方の電極側に73℃の露点となる様に加湿・加温した燃料ガスを、もう一方の電極側に68℃の露点となるように加湿・加温した空気を供給したところ、無負荷時に0.98Vの電池電圧を得た。また、この単セルのシール層（周辺部）からガスリークを測定したが、ガスの漏れは検出できなかった。さらに、この単セルを燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度0.3A/cm²の条件で連続発電試験を実施したところ、5000時間以上にわたって0.7V以上の電池電圧を保ったまま、電池電圧の劣化なく発電が可能であった。

【0040】

*に秤量し均一に混合した。

【0034】このようにして得られた本発明の硬化性組成物は以下の性質を持つ液状樹脂組成物であった。

①80～150℃の温度範囲において30～60分で架橋し、得られるゴム弾性体は優れた伸びを有していた。

②架橋後の硬化性組成物は、燃料ガス及び酸化ガスに対し下表1のような優れたガスバリア性を有していた。

【0035】

【表1】

※【0037】

※【表2】

【比較例1、2】 比較例として従来の2種類のシール剤で単セルを製作した。一つは本発明の硬化性組成物（26）に代えてRTVシリコン（商品名：ThreeBond1220D スリーボンド社製）を使用し、25℃×55%RHで7日間の硬化条件で単セル（20）を製作した。二つ目はエポキシ変成シリコン（商品名：ThreeBond3950 スリーボンド社製）を使用し、25℃×55%RHで7日間の硬化条件で単セル（20）を製作した。

【0041】その結果、比較例1及び2を用い製作した単セル（20）では、両者とも初期は良好な特性が得られたが、比較例1のシール剤を用いた単セル（20）は、1500時間経過後、樹脂を塗布したシール部から水素ガスと湿度のリークに起因する電池電圧の低下が検出された。また、比較例2のシール剤を用いた単セル（20）も初期は良好な特性が得られたが、約500時間経過後、突然電池電圧が発生しなくなった。運転終了後に単セル（20）を分解したところ、水素ガスと湿度のリークは比較例1よりも少なかったが、イオン交換樹脂膜（21）の不純物イオンの溶出による変色が観察された。また、分解後のシール剤は電池の作動温度と湿度により硬化劣化しており、単セル（20）を積層したスタック（10）で実際の使用状況下で作動させた場合、振動の影響によってイオン交換樹脂膜（21）を損傷させる恐れがある。

【0042】

【実施例2】 実施例1で用いた硬化性組成物を用い、また実施例1で用いたものと同一構造を有し、同一の製造方法で構成した単セル（20）を単位電池として、同様の構成の固体電解質型燃料電池を模式的に示した構成

(30)で連続的に50段積層した。この際、冷却水流路(31)周辺のカスシール部にも当該硬化性組成物

(32)を使用した。この積層電池の両外側に、それぞれ必要なマニホールド・冷却用マニホールド用穴を設けた集電板・絶縁板・エンドプレートを取り付け、最外側の両エンドプレート間を、ボルトとバネとナットを用いて、電極面積に対して 20 kgf/cm^2 の圧力で締め付け、高分子電解質型燃料電池スタックを構成した。

【0043】この高分子電解質型燃料電池スタックに冷却液(50%エチレングリコール水溶液)を流しながら75℃に保持し、負極側に73℃の露点となる様に加湿・加湿した燃料ガスを、もう一方の正極側に68℃の露点となる様に加湿・加湿した空気を供給したところ、無負荷時に4.9Vの電池電圧を得た。また、この電池のシール層(周辺部)からガスリークを測定したが、ガスの漏れは検出できなかった。さらに、この単セルを燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度 0.7 A/cm^2 の条件で連続発電試験を実施したところ、500時間以上にわたって3.1V以上の電池電圧を保ったまま、電池電圧の劣化なく発電が可能であった。

【0044】

【比較例3】 比較例として従来のシール剤で単セル(20)を製作した。エポキシ変成シリコン(商品名: Three Bond 3950 スリーボンド社製)を使用して、25℃×55%RHで7日間の硬化条件で単セル(20)を製作した。同様の構成の固体電解質型燃料電池を模式的に示した構成(30)で連続的に50段積層した。この際、冷却水流路周辺のカスシール部にも当該シール剤を使用した。この積層電池の両外側に、それぞれ必要なマニホールド・冷却用マニホールド用穴をもうけた集電板・絶縁板・エンドプレートを取り付

20

【0047】

【実施例3及び比較例4、5】 次に前述した結果及び実際に使用される環境下を想定し、当該硬化性組成物及び比較として前述したスリーボンド1220D、スリーボンド3950を用い以下の検証を実施した。その結果を下表3に示す。

1. 硬化物物性測定(硬さ、伸び、引張り強さ)。
2. 耐湿性(@85℃×85%RH×500h)
3. 耐冷却液性(@120℃×500h)

【0048】

【表3】

| 項目 | | 実施例1の 硬化性組成物 | 比較例4 スリーボンド1220D | 比較例5 スリーボンド3950 |
|--------------------------------------|-----------|-----------------|---------------------|--------------------|
| 物性 | 硬さ Hs | 17 | 20 | 53 |
| | 引張り強さ MPa | 1.0 | 2.5 | 6.1 |
| | 伸び % | 315 | 500 | 388 |
| 耐湿性 | 硬さ Hs | 25 | 18 | 77 |
| | 引張り強さ MPa | 1.2 | 1.8 | 6.2 |
| | 伸び % | 295 | 430 | 153 |
| 冷却液性 | 体積変化率 % | -0.3 | +2.1 | +0.4 |
| | 硬さ Hs | 20 | 10 | 23 |
| | 引張り強さ MPa | 1.0 | 1.0 | 3.0 |
| 透液性 | 伸び % | 257 | 447 | 420 |
| | 体積変化率 % | -0.4 | +3.2 | +70.5 |
| H ₂ ガス透過係数 amol/m・s・Pa | | 7600 | 130000 | 11900 |
| O ₂ ガス透過係数 amol/m・s・Pa | | 3500 | 110000 | 7050 |
| 透湿度 @40℃×95%RH/m'/24h | | 3.5 | 315 | 238 |

【0049】上記の結果、エポキシ変成シリコンであるThree Bond 3950は冷却水であるエチレングリコールに対し120℃×500h経過後、体積変化率が70.5%と非常に大きな値を示すことが判明した。この結果、冷却水流路周辺のカスシール部が膨潤し

50

*け、最外側の両エンドプレート間を、ボルトとバネとナットを用いて、電極面積に対して 20 kgf/cm^2 の圧力で締め付け、高分子電解質型燃料電池スタックを構成した。これを実施例2と同様の条件で連続的に50段積層した。

【0045】この高分子電解質型燃料電池スタックに冷却液(50%エチレングリコール水溶液)を流しながら75℃に保持し、負極側に73℃の露点となる様に加湿・加湿した燃料ガスを、もう一方の正極側に68℃の露点となる様に加湿・加湿した空気を供給したところ、100時間を経過した時点で冷却液のリークが発生した。

【0046】運転終了後、高分子電解質型燃料電池スタックを分解したところ、冷却水流路周辺のシール剤が冷却液(50%エチレングリコール水溶液)により侵されており、その結果、冷却水が界面よりリークしたことが確認できた。また、シール剤の膨潤により、冷却水路を塞ぎ本来期待していた十分な冷却効果を得ることも出来ないことも判明した。

【0047】

【実施例3及び比較例4、5】 次に前述した結果及び実際に使用される環境下を想定し、当該硬化性組成物及び比較として前述したスリーボンド1220D、スリーボンド3950を用い以下の検証を実施した。その結果を下表3に示す。

1. 硬化物物性測定(硬さ、伸び、引張り強さ)。
2. 耐湿性(@85℃×85%RH×500h)
3. 耐冷却液性(@120℃×500h)

【0048】

【表3】

冷却水がリークしたと確認できた。

【0050】

【発明の効果】以上のように本発明は、内部加湿部の水または燃料ガス、酸化ガス、冷却液をシールする材料として前述したポリイソブチレンを主骨格とする高分子材

料を用いることによって、高い信頼性を有する高分子電解質型燃料電池を実現することが出来た。即ち、本発明の硬化性組成物は、①ガスの透過率が非常に低いこと、②透湿度が低いこと、③ゴム弾性体であること、④耐酸性、耐アルカリ性を有すること、⑤硬化後の不純物イオンの溶出が非常に低いこと、⑥イオン交換樹脂膜との密着性・接着性に優れること、等の特徴を持っているため、イオン交換樹脂膜の性能低下を招くことなく、当該膜をバイポーラ板または一対の電極と確実に接着および気密が出来る。

【0051】また、本発明の硬化性組成物を用いた燃料電池は、イオン交換樹脂膜とバイポーラ板の固着において、当該イオン交換樹脂膜に前処理を施す必要がなく、運転時の強酸状況下において湿潤状態を保ち、燃料ガスと酸化ガスを隔離して気密することが出来る。また、冷却液に対しても耐性があるため冷却液の液密も出来る。従って、自動車用の燃料電池を考慮した場合、振動等動きに対し良好なシール性能を発揮できる。また、2mm程度の所定の厚みを有するＯリングを組み込む必要がないので燃料電池（10）全体の薄型化を図ることが出来る。積層する単セル数を増やすことによって電池容量を増大させることが可能となる。加えて、本発明で用いた接着剤は機械による自動塗布が可能であり、作業の短縮化、効率化、コストの低減を図ることもできる。

【0052】さらに、本発明の硬化性組成物は、固体電*

＊ 解質であるイオン交換樹脂膜をイオン種で汚染されることなく接着およびシールすることができるので、Ｏリングを不要にして燃料電池の小型化または薄膜化を可能にする。また、当該硬化性組成物はガス不透過性を有するのでイオン交換樹脂膜とバイポーラ板とのガス密封性に優れ、電解質膜の湿潤状態が維持できる。その結果、本発明の硬化性組成物でイオン交換樹脂膜とバイポーラ板と一対の電極とを接着および気密した燃料電池は、薄小型で起電力の高い性能を持つことができ、かつ振動に対しても耐性を持ち、自動車用の燃料電池としての用途に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 燃料電池の単セルの概略断面図である。

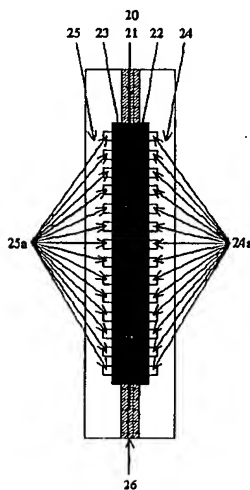
【図2】 単セルを積層した燃料電池の一部概略図である。

【図3】 燃料電池全体を表す概略図である。

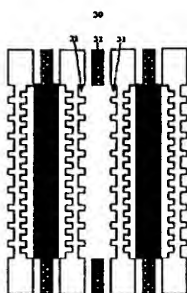
【符号の説明】

- 21 イオン交換樹脂膜
- 22 アノード電極
- 23 カソード電極
- 24 バイポーラ板
- 25 バイポーラ板
- 24a 燃料ガス流路
- 25a 酸化ガス流路
- 26 本発明の硬化性組成物（シール剤）

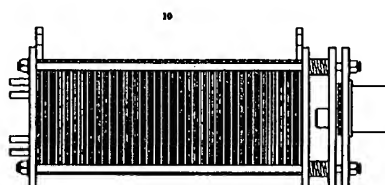
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

Z

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

C 0 8 K 5/54

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.